

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-323073

(43)Date of publication of application : 26.11.1999

(51)Int.Cl.

C08L 53/02
B32B 27/00
C08L 75/04
C08L 91/00
// C08G 81/02

(21)Application number : 10-344897

(22)Date of filing : 18.11.1998

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(72)Inventor : YAMASHITA TAKASHI
TAKAMOTO KATSUNORI
KAWAHARA SHIGERU
MASUDA HARUHISA
KUKI TORU

(30)Priority

Priority number : 10 80315 Priority date : 12.03.1998 Priority country : JP

(54) THERMOPLASTIC POLYMER COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermoplastic polymer composition excellent in flexibility, elasticity, mechanical properties, oil resistance, moldability and melt adhesion with several materials and a laminated structure comprising this thermoplastic polymer composition and other materials.

SOLUTION: This thermoplastic polymer composition comprises (i) 100 pts.wt. of a block copolymer consisting of an aromatic vinyl monomer and a conjugated diene monomer and/or its hydrogenated product, (ii) 5 to 20 pts.wt. of a polyurethane block copolymer comprising an addition polymer block consisting of an aromatic vinyl monomer and a conjugated diene monomer and/or its hydrogenated product and a thermoplastic polyurethane block, (iii) 10 to 300 pts.wt. of a thermoplastic polyurethane and (iv) 10 to 300 pts.wt. of a paraffin oil.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-323073

(43) 公開日 平成11年(1999)11月26日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	F I
C08L 53/02		C08L 53/02
B32B 27/00	104	B32B 27/00 104
C08L 75/04		C08L 75/04
91/00		91/00
// C08G 81/02		C08G 81/02
審査請求 未請求 請求項の数 4 F D. (全18頁)		
(21) 出願番号	特願平10-344897	(71) 出願人 000001085 株式会社クラレ 岡山県倉敷市酒津1621番地
(22) 出願日	平成10年(1998)11月18日	(72) 発明者 山下 隆 茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式会社 クラレ内
(31) 優先権主張番号	特願平10-80315	(72) 発明者 高本 克則 茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式会社 クラレ内
(32) 優先日	平10(1998)3月12日	(72) 発明者 河原 茂 茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式会社 クラレ内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人 弁理士 辻 良子
		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性重合体組成物

(57) 【要約】

【課題】 柔軟性、弾性、力学的特性、耐油性、成形加工性に優れ、各種材料との溶融接着性に優れる熱可塑性重合体組成物、及び該熱可塑性重合体組成物と他の材料との積層構造体の提供。

【解決手段】 (1)(i)芳香族ビニルブロックと共役ジエンブロックからなるブロック共重合体及び／又はその水添物100部、(ii)芳香族ビニルブロックと共役ジエンブロックを有するブロック共重合体又はその水添物からなる付加重合系ブロックと熱可塑性ポリウレタンブロックを有するポリウレタン系ブロック共重合体5～200部、(iii)熱可塑性ポリウレタン10～300部並びに(iv)パラフィン系オイル10～300部を含有する熱可塑性重合体組成物により上記の課題が解決される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (1) 芳香族ビニル化合物から主としてなる重合体ブロック (A 1) と共役ジエン化合物から主としてなる重合体ブロック (B 1) を有するブロック共重合体およびその水素添加物から選ばれる少なくとも 1 種の付加重合系ブロック共重合体 (I) 100 重量部に対して;

(2) 芳香族ビニル化合物から主としてなる重合体ブロック (A 2) と共役ジエン化合物から主としてなる重合体ブロック (B 2) を有するブロック共重合体またはその水素添加物からなる付加重合系ブロック (C) と、熱可塑性ポリウレタンエラストマーブロック (D) を有するポリウレタン系ブロック共重合体 (II) を 5 ~ 20 重量部;

(3) 熱可塑性ポリウレタンエラストマー (III) を 10 ~ 300 重量部; 並びに、

(4) パラフィン系オイル (IV) を 10 ~ 300 重量部; の割合で含有することを特徴とする熱可塑性重合体組成物。

【請求項 2】 請求項 1 の熱可塑性重合体組成物からなる層および他の材料からなる層を有することを特徴とする積層構造体。

【請求項 3】 他の材料が、合成樹脂および金属から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 2 の積層構造体。

【請求項 4】 請求項 1 の熱可塑性重合体組成物を他の材料に対して溶融積層成形して請求項 2 の積層構造体を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、溶融接着性に優れた熱可塑性重合体組成物、並びに該熱可塑性重合体組成物の層と他の材料からなる層を有する積層構造体およびその製造方法に関する。より詳細には、本発明は、柔軟性、弾性、力学的特性、耐油性および成形加工性に優れ、しかも各種の材料に共通して強固に溶融接着して、該熱可塑性重合体組成物の層と該材料からなる層を有する種々の積層構造体や複合体を溶融接着によって簡単に且つ円滑に製造することのできる熱可塑性重合体組成物、並びに該熱可塑性重合体組成物の層と他の材料の層を有する積層構造体およびその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、高分子重合体を用いてフィルム、シート、成形品などの製品を製造することが広く行われているが、重合体の種類や、製品の用途、使用目的などによっては、単一の重合体を用いるだけでは成形加工性に劣ったり、用途や使用目的に合致した物性が得られない場合が多い。そこで、2 種以上の重合体をブレンドした重合体組成物を用いたり、積層物の形態にして、成形加工性の改良や、得られる製品の力学的特性や化学的特性等の向上などを図ることが行われている。しかし

ながら、異種の重合体をブレンドして重合体組成物とする場合に、相容性の良好な組み合わせは比較的少なく、相容性の悪さに起因する不均一性、相間剥離などにより、目的が達成できないことも多い。

【0003】 スチレン系重合体ブロックとジエン系重合体ブロックを有するブロック共重合体 (以下「スチレン・ジエンブロック共重合体」ということがある) およびその水素添加物は、常温でゴム弾性を有し且つ加熱により可塑性・溶融して成形加工を容易に行うことができ、しかも柔軟性と力学的特性のバランスに優れていることから、いわゆる熱可塑性弾性体 (熱可塑性エラストマー) の 1 種として近年種々の分野で広く用いられている。

【0004】 その代表的な用途の 1 つとしては、スチレン・ジエンブロック共重合体および/またはその水素添加物の層と、プラスチックおよび/または金属の層を有する積層構造体 (複合体) を挙げることができる。そして前記した積層構造体におけるプラスチック層には、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレン、ABS 樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン、ポリカーボネートなどの合成樹脂が用いられている。また、前記した積層構造体における金属層としては、ステンレス、鉄、アルミニウム、銅、ブリキ、トタンなどの各種金属の使用が試みられている。

【0005】 上記した積層構造体は、スチレン・ジエンブロック共重合体および/またはその水素添加物の層が柔らかで、良好な手触り、弾力性、防振性、防音性、緩衝作用 (クッション作用)、破損防止機能などの特性を有し、一方上記した合成樹脂や金属の層が形状保持機能、補強作用、固定機能などを有する。そのため、前記積層構造体は高付加価値製品として近年注目されており、シート、フィルム、複雑な形状を有する各種成形品などの形態にして、例えば、自動車や車両用のインストルメントパネル、センターコンソールボックス、ドアトリム、ピラー、アシストグリップなどの各種部材、ドア、窓枠材などの建築用資材、電気製品の各種スイッチやツマミ、医療用ギプス等々の各種製品への使用が試みられている。

【0006】 しかしながら、スチレン・ジエンブロック共重合体およびその水素添加物は、極性の低い材料であり、そのために極性の低い同種のプラスチック等との溶融接着や溶融一体成形は可能であるが、極性の高いプラスチックや金属との溶融接着が困難である。そのため、極性の高い材料と積層して複合化する場合は、凹凸などの係止部 (嵌合部) をスチレン・ジエンブロック共重合体やその水素添加物からなる部材 (層) およびプラスチックや金属からなる部材 (層) に設けて、両者を係合 (嵌合) させて結合する方法や別の結合手段を用いるな

どの機械的接合方法、或いは接着剤を用いる接合方法が採用されている。しかし、凹凸などの係合部を設ける方法は、各々の部材を形成するための金型の構造が複雑になるため、金型の製作に時間や手間がかかったりコストの上昇を招き、しかも両方の部材に係合（嵌合）するという複雑な作業が必要である。また、接着剤を用いる方法は、両方の部材を製造時や製造してから接着剤を用いて両者を接着させるという点で工程が複雑になる。しかも、使用される接着剤が必ずしも両方の材料に対して高い接着力を有するとは限らず、そのために接着不良、接着強度の持続性、耐水性などの点で問題がある。その上、接着剤に用いられる有機溶剤による作業環境や地球環境の悪化の問題がある。

【0007】一方、熱可塑性ポリウレタンエラストマーは、耐摩耗性および耐油性に優れ、ゴム弾性を有し、熔融成形が可能なることから、ホース、ベルト、チューブをはじめとして種々の用途に用いられている。しかし、熱可塑性ポリウレタンエラストマーは、耐熱水性、耐候性に劣るため、その使用範囲が制限されているのが現状である。

【0008】特開昭52-150464号公報には、スチレン・ジエンブロック共重合体および/またはその水素添加物に対して特定の物性を有するエンジニアリング熱可塑性樹脂をブレンドした組成物が記載されており、この公報にはその組成物が特に導電体およびハンダ付用針金の絶縁体として適すること、および前記エンジニアリング熱可塑性樹脂の1種として熱可塑性ポリウレタンを用いることが開示されている。しかしながら、スチレン・ジエンブロック共重合体と熱可塑性ポリウレタンとは相容性に劣るため、両重合体の特性を十分に発揮させ得ず、有用な重合体組成物が得られない。

【0009】また、スチレン・ジエンブロック共重合体またはその水素添加物の熱融着性の向上を目的とした技術が従来から色々提案されており、そのような従来技術として、スチレン・ジエンブロック共重合体またはその水素添加物に熱可塑性ポリウレタンエラストマーを配合した熱融着性組成物が知られている（特開平6-107898号公報、特開平8-72204号公報）。しかしながら、この熱融着性組成物を用いる場合は、それと積層する材料の種類などによっては十分な接着強度が得られない場合があったり、接着強度の持続性が無いなどの問題がある。しかも、この熱融着性組成物では、スチレン・ジエンブロック共重合体またはその水素添加物とポリウレタン熱可塑性弾性体との相溶性（溶融分散性）が十分に良好であるとは言えず、そのために良好な機械的特性を示さず、例えば複層射出成形などにより得られる積層成形品では層間剥離や接着力のバラツキなどの問題を生じ易い。

【0010】スチレン・ジエンブロック共重合体と熱可塑性ポリウレタンエラストマーとの相容性を向上させる

目的で、スチレン・ジエンブロック共重合体を不飽和ジカルボン酸またはその誘導体で変性して熱可塑性ポリウレタンエラストマーとブレンドすることが提案されている（特開昭63-254156号公報）。しかしながら、これにより得られる重合体組成物は、成形加工性の点で問題があり、しかも溶融接着する材料の種類が限られていて、種々の材料に対して共通して溶融接着せず、また該重合体組成物から得られる成形品の表面の荒れが大きいという欠点がある。

10 【0011】また、スチレン・ジエン共重合体と熱可塑性ポリウレタンエラストマーからなる重合体組成物に、不飽和ジカルボン酸またはその誘導体で変性されたスチレン・ジエンブロック共重合体を相容化剤として添加することも知られている（特開昭56-115352号公報）。しかしながら、この場合も、前記と同様に、十分な改良効果が得られているとは言いがたい。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、スチレン・ジエンブロック共重合体またはその水素添加物などのような、芳香族ビニル化合物から主としてなる重合体ブロックと共役ジエン化合物から主としてなる重合体ブロックを有するブロック共重合体および/またはその水素添加物と、熱可塑性ポリウレタンエラストマーとの相容性を改良して、該ブロック共重合体および/またはその水素添加物が本来有する良好な弾性、柔軟性、力学的特性、耐油性、成形加工性などの諸特性を損なうことなく、種々の材料に対して強固に且つ容易に溶融接着することのできる熱可塑性重合体組成物を提供することである。そして、本発明の目的は、上記した熱可塑性重合体組成物の層と他の材料の層とが溶融接着した積層構造体（複合体）およびその製造方法を提供することである。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成すべく本発明者らは種々検討を重ねてきた。その結果、芳香族ビニル化合物から主としてなる重合体ブロックと共役ジエン化合物から主としてなる重合体ブロックを有するブロック共重合体および/またはその水素添加物からなる熱可塑性弾性重合体に対して、（イ）芳香族ビニル化合物から主としてなる重合体ブロックと共役ジエン化合物から主としてなる重合体ブロックを有するブロック共重合体またはその水素添加物からなる付加重合系ブロックと、熱可塑性ポリウレタンエラストマーブロックとを有するポリウレタン系ブロック共重合体；（ロ）熱可塑性ポリウレタンエラストマー；並びに（ハ）パラフィン系オイルを特定の割合で配合すると、ポリウレタン系ブロック共重合体（イ）が前記熱可塑性弾性重合体と熱可塑性ポリウレタンエラストマー（ロ）との相容化剤として有効に作用して、種々の材料、特に極性を有する合成樹脂や金属に対して強固に溶融接着し得る、弾性を有する

熱可塑性重合体組成物が得られることを見出した。

【0014】すなわち、本発明は、(1) 芳香族ビニル化合物から主としてなる重合体ブロック(A1)と共役ジエン化合物から主としてなる重合体ブロック(B1)を有するブロック共重合体およびその水素添加物から選ばれる少なくとも1種の付加重合系ブロック共重合体(I)100重量部に対して；

(2) 芳香族ビニル化合物から主としてなる重合体ブロック(A2)と共役ジエン化合物から主としてなる重合体ブロック(B2)を有するブロック共重合体またはその水素添加物からなる付加重合系ブロック(C)と、熱可塑性ポリウレタンエラストマーブロック(D)を有するポリウレタン系ブロック共重合体(II)を5〜200重量部；

(3) 熱可塑性ポリウレタンエラストマー(III)を10〜300重量部；並びに、

(4) パラフィン系オイル(IV)を10〜300重量部；の割合で含有することを特徴とする熱可塑性重合体組成物である。

【0015】さらに、本発明は、上記した熱可塑性重合体組成物からなる層と、他の材料からなる層を有することを特徴とする積層構造体である。そして、本発明は、熱可塑性重合体組成物を他の材料に対して溶融積層成形して上記の積層構造体を製造する方法である。

【0016】

【発明の実施の形態】以下に本発明について詳細に説明する。本発明の熱可塑性重合体組成物で用いる付加重合系ブロック共重合体(I)は、上記のように、芳香族ビニル化合物から主としてなる重合体ブロック(A1)

【以下「芳香族ビニル重合体ブロック(A1)」という】と、共役ジエン化合物から主としてなる重合体ブロック(B1)【以下「共役ジエン重合体ブロック(B1)」という】を有するブロック共重合体およびその水素添加物から選ばれる少なくとも1種からなっている。また、本発明の熱可塑性重合体組成物で用いるポリウレタン系ブロック共重合体(II)は、上記のように、芳香族ビニル化合物から主としてなる重合体ブロック(A2)【以下「芳香族ビニル重合体ブロック(A2)」という】と共役ジエン化合物から主としてなる重合体ブロック(B2)【以下「共役ジエン重合体ブロック(B2)」という】を有するブロック共重合体またはその水素添加物からなる付加重合系ブロック(C)と、熱可塑性ポリウレタンエラストマーブロック(D)を有するポリウレタン系ブロック共重合体である。

【0017】付加重合系ブロック共重合体(I)における芳香族ビニル重合体ブロック(A1)、およびポリウレタン系ブロック共重合体(II)の付加重合系ブロック(C)における芳香族ビニル重合体ブロック(A2)を構成する芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、 α -

m-、p-メチルスチレン、t-ブチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,4,6-トリメチルスチレン、モノフルオロスチレン、ジフルオロスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、メトキシスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、インデン、アセトナフチレンなどのビニル芳香族化合物を挙げることができる。芳香族ビニル重合体ブロック(A1)および(A2)は、前記した芳香族ビニル化合物の1種のみからなる構造単位を有していても、または2種以上からなる構造単位を有していてもよい。そのうちでも、芳香族ビニル重合体ブロック(A1)および(A2)はスチレンに由来する構造単位から主としてなっていることが好ましい。

【0018】芳香族ビニル重合体ブロック(A1)および(A2)は、芳香族ビニル化合物からなる構造単位と共に必要に応じて他の共重合性単量体からなる構造単位を少量有していてもよく、その場合の他の共重合性単量体からなる構造単位の割合は、芳香族ビニル重合体ブロック(A1)または(A2)の重量に基づいて30重量%以下であることが好ましく、10重量%以下であることがより好ましい。その場合の他の共重合性単量体としては、例えば1-ブテン、ペンテン、ヘキセン、ブタジエン、イソプレン、メチルビニルエーテルなどのイオン共重合性単量体を挙げることができる。

【0019】また、付加重合系ブロック共重合体(I)における共役ジエン重合体ブロック(B1)およびポリウレタン系ブロック共重合体(II)の付加重合系ブロック(C)における共役ジエン重合体ブロック(B2)を構成する共役ジエン化合物としては、イソプレン、ブタジエン、ヘキサジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエンなどを挙げることができる。共役ジエン重合体ブロック(B1)および(B2)は、これらの共役ジエン化合物の1種から構成されていてもまたは2種以上から構成されていてもよい。共役ジエン重合体ブロック(B1)および/または(B2)が2種以上の共役ジエン化合物に由来する構造単位を有している場合は、それらの結合形態はランダム、テーパー、一部ブロック状、またはそれらの2種以上の組み合わせからなっていることができる。

【0020】そのうちでも、共役ジエン重合体ブロック(B1)および/または(B2)は、ゴム物性の改善効果の点から、イソプレン単位とする主体とするモノマー単位からなるポリイソプレンブロックまたはその不飽和結合の一部または全部が水素添加された水添ポリイソプレンブロック；ブタジエン単位を主体とするモノマー単位からなるポリブタジエンブロックまたはその不飽和結合の一部または全部が水素添加された水添ポリブタジエンブロック；或いはイソプレン単位とブタジエン単位を主体とするモノマー単位からなるイソプレン/ブタジエン共重合ブロックまたはその不飽和結合の一部または全

部が水素添加された水添イソプレン／ブタジエン共重合ブロックであることが好ましい。特に、共役ジエン重合体ブロック (B 1) および／または (B 2) は、前記したポリイソプレンブロック、イソプレン／ブタジエン共重合ブロックまたはそれらの水素添加されたブロックであることがより好ましい。

【0021】共役ジエン重合体ブロック (B 1) および／または (B 2) の構成ブロックとなり得る上記したポリイソプレンブロックでは、その水素添加前には、イソプレンに由来する単位は、2-メチル-2-ブテン-1, 4-ジイル基 $[-CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2-]$; 1, 4-結合のイソプレン単位、イソプロペニルエチレン基 $[-CH(C(CH_3)=CH_2)-CH_2-]$; 3, 4-結合のイソプレン単位 および 1-メチル-1-ビニルエチレン基 $[-C(CH_3)(CH=CH_2)-CH_2-]$; 1, 2-結合のイソプレン単位 からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の基からなり、各単位の割合は特に限定されない。

【0022】共役ジエン重合体ブロック (B 1) および／または (B 2) の構成ブロックとなり得る上記したポリブタジエンブロックでは、その水素添加前には、そのブタジエン単位の 70~20 モル%、特に 65~40 モル%が 2-ブテン-1, 4-ジイル基 $(-CH_2-CH=CH-CH_2-)$; 1, 4-結合ブタジエン単位) であり、30~80 モル%、特に 35~60 モル%がビニルエチレン基 $[-CH(CH=CH)-CH_2-]$; 1, 2-結合ブタジエン単位) であることが好ましい。ポリブタジエンブロックにおける 1, 4-結合量が上記した 70~20 モル%の範囲から外れると、そのゴム物性が不良になることがある。

【0023】共役ジエン重合体ブロック (B 1) および／または (B 2) の構成ブロックとなり得る上記したイソプレン／ブタジエン共重合ブロックでは、その水素添加前には、イソプレンに由来する単位は 2-メチル-2-ブテン-1, 4-ジイル基、イソプロペニルエチレン基および 1-メチル-1-ビニルエチレン基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の基からなり、またブタジエンに由来する単位は 2-ブテン-1, 4-ジイル基および／またはビニルエチレン基からなり、各単位の割合は特に制限されない。イソプレン／ブタジエン共重合ブロックでは、イソプレン単位とブタジエン単位の配置は、ランダム状、ブロック状、テーパーブロック状のいずれの形態になってもよい。そして、イソプレン／ブタジエン共重合ブロックでは、ゴム物性の改善効果の点から、イソプレン単位：ブタジエン単位のモル比が 1：9~9：1 であることが好ましく、3：7~7：3 であることがより好ましい。

【0024】付加重合系ブロック共重合体 (I) およびポリウレタン系ブロック共重合体 (II) では、耐熱性および耐候性が良好なものとなる点から、その共役ジエン

重合体ブロック (B 1) および (B 2) における不飽和二重結合の一部または全部が水素添加 (以下「水添」ということがある) されていることが好ましい。その際の共役ジエン重合体ブロック (B 1) および (B 2) の水添率は 50 モル%以上であることが好ましく、60 モル%以上であることがより好ましく、80 モル%以上であることがさらに好ましい。

【0025】付加重合系ブロック共重合体 (I) における芳香族ビニル重合体ブロック (A 1) と共役ジエン重合体ブロック (B 1) との結合形態、およびポリウレタン系ブロック共重合体 (II) の付加重合系ブロック

(C) における芳香族ビニル重合体ブロック (A 2) と共役ジエン重合体ブロック (B 2) との結合形態は特に制限されず、直鎖状、分岐状、放射状、またはそれらの 2 つ以上が組合わさった結合形態のいずれであってもよく、直鎖状の結合形態であることが好ましい。

【0026】付加重合系ブロック共重合体 (I) および／またはポリウレタン系ブロック共重合体 (II) の付加重合系ブロック (C) が、芳香族ビニル重合体ブロックと共役ジエン重合体ブロックとが直線状に結合した構造を有するものである場合は、芳香族ビニル重合体ブロック (A 1) および (A 2) を A で、また共役ジエン重合体ブロック (B 1) および (B 2) を B で表したときに、A-B で表されるジブロック構造、A-B-A または B-A-B で表されるトリブロック構造、A-B-A-B または B-A-B-A で表されるテトラブロック構造、または A と B とが 5 個以上直鎖状に結合しているポリブロック構造を採ることができる。それらのうちでも、A-B で表されるジブロック構造または A-B-A で表されるトリブロック構造であることが、弾力性、力学的特性、溶融接着性、取り扱い性などの点から好ましい。

【0027】また、前記したトリブロック以上のポリブロック構造のものでは、2 個以上の芳香族ビニル重合体ブロック A は互いに同じ内容のブロックであってもまたは異なる内容のブロックであってもよく、また 2 個以上の共役ジエン重合体ブロック B は互いに同じ内容のブロックであってもまたは異なる内容のブロックであってもよい。例えば、A-B-A で表されるトリブロック構造における 2 個の芳香族ビニル重合体ブロック A、或いは B-A-B で表されるトリブロック構造における 2 個の共役ジエン重合体ブロック B は、それらを構成する芳香族ビニル化合物または共役ジエン化合物の種類、その結合形式、ブロックの数平均分子量などが同じであっても、または異なってもよい。

【0028】付加重合系ブロック共重合体 (I) およびポリウレタン系ブロック共重合体 (II) の付加重合系ブロック (C) では、[芳香族ビニル重合体ブロック (A 1) または (A 2)]：[共役ジエン重合体ブロック (B 1) または (B 2)] の重量比が、1：9~9：1

であることが熱可塑性重合体組成物およびそれから得られる成形品や積層構造体の耐熱性が良好となり且つゴム物性の改良効果が大きくなる点から好ましく、2 : 8 ~ 8 : 2 であることがより好ましい。

【0029】さらに、付加重合系ブロック共重合体

(I) およびポリウレタン系ブロック共重合体 (II) の付加重合系ブロック (C) では、芳香族ビニル重合体ブロック (A1) および (A2) 並びに共役ジエン重合体ブロック (B1) および (B2) の分子量は特に制限されないが、水素添加前の状態で、芳香族ビニル重合体ブロック (A1) および (A2) の数平均分子量が 2, 500 ~ 75, 000 の範囲であり、共役ジエン重合体ブロック (B1) および (B2) の数平均分子量が 10, 000 ~ 150, 000 であることが、熱可塑性重合体組成物のゴム物性等が優れたものとなる点から好ましい。

また、付加重合系ブロック共重合体 (I) の全体の数平均分子量およびポリウレタン系ブロック共重合体 (II) における付加重合系ブロック (C) の数平均分子量は、水添前の状態で、15, 000 ~ 300, 000 の範囲であることが、力学的特性、成形加工性などの点から好ましい。なお、本明細書でいう数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法により、標準ポリスチレン検量線から求めた値をいう。

【0030】本発明の熱可塑性重合体組成物で用いる付加重合系ブロック共重合体 (I) は、上記したブロック構造を有し、一般に分子末端に水酸基などの官能基をもたないブロック共重合体である。また、本発明の熱可塑性重合体組成物で用いるポリウレタン系ブロック共重合体 (II) は、上記したブロック構造を有する付加重合系ブロック (C) と熱可塑性ポリウレタンエラストマーブロック (D) とが結合したポリウレタン系ブロック共重合体である。

【0031】また、ポリウレタン系ブロック共重合体

(II) における熱可塑性ポリウレタンエラストマーブロック (D) は、熱可塑性ポリウレタンエラストマーよりなるブロックであればいずれでもよいが、後述する熱可塑性ポリウレタンエラストマー (III) と同種または近似した熱可塑性ポリウレタンエラストマーより形成されていることが、熱可塑性重合体組成物における重合体同士の相容性が良好になり、熱可塑性重合体組成物およびそれから得られる成形品や積層構造体の力学的特性が優れたものとなる点から好ましい。

【0032】そして、ポリウレタン系ブロック共重合体 (II) における熱可塑性ポリウレタンエラストマーブロック (D) は、熱可塑性重合体組成物のゴム物性がより良好なものとなる点から、その数平均分子量が 200 ~ 150, 000 であることが好ましく、500 ~ 50, 000 であることがより好ましい。

【0033】ポリウレタン系ブロック共重合体 (II)

は、1 個の付加重合系ブロック (C) と 1 個の熱可塑性ポリウレタンエラストマーブロック (D) を有するジブロック共重合体であっても、または付加重合系ブロック (C) と熱可塑性ポリウレタンエラストマーブロック (D) が合計で 3 個または 4 個以上結合したポリブロック共重合体であってもよいが、得られる熱可塑性重合体組成物の相容性、力学物性および成形性の点から、1 個の付加重合系ブロック (C) と 1 個の熱可塑性ポリウレタンエラストマーブロック (D) が結合したジブロック共重合体であることが好ましい。

【0034】付加重合系ブロック共重合体 (I) およびポリウレタン系ブロック共重合体 (II) の製造法は特に制限されず、上記した構造を有するそれぞれのブロック共重合体を製造し得る方法であればいずれの方法で製造してもよく、また既に市販されているものを用いてもよい。

【0035】何ら限定されるものではないが、付加重合系ブロック共重合体 (I) は、例えば、アニオン重合やカチオン重合などのイオン重合法、シングルサイト重合法、ラジカル重合法などにより製造することができる。アニオン重合法による場合は、例えば、アルキルリチウム化合物などを重合開始剤として用いて、 n -ヘキサンやシクロヘキサンなどの不活性有機溶媒中で、芳香族ビニル化合物、共役ジエン化合物を逐次重合させ、所望の分子構造および分子量を有するブロック共重合体を製造した後、アルコール類、カルボン酸類、水などの活性水素化合物を添加して重合を停止させることにより製造することができる。そして、前記により製造されるブロック共重合体を好ましくは公知の方法にしたがって不活性有機溶媒中で水添触媒の存在下に水添して、水添された付加重合系ブロック共重合体 (I) を得ることができる。

【0036】また、何ら限定されるものではないが、ポリウレタン系ブロック共重合体 (II) は、例えば、熱可塑性ポリウレタンエラストマーと、芳香族ビニル重合体ブロック (A2) と共役ジエン重合体ブロック (B2) を有し且つ末端に官能基、好ましくは水酸基を有する付加重合系ブロック共重合体および/またはその水素添加物 (以下「末端変性付加重合系ブロック共重合体」という) を熔融条件下に混練して反応させ、それにより得られるポリウレタン系反応生成物から、ポリウレタン系ブロック共重合体 (II) を抽出・回収することにより得ることができる。

その際に、熱可塑性ポリウレタンエラストマーと、末端変性付加重合系ブロック共重合体との熔融混練は、単軸押出機、2 軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサーなどの熔融混練装置を用いて行うことができる。熔融混練条件は、使用する熱可塑性ポリウレタンエラストマーや末端変性付加重合系ブロック共重合体の種類、装置の種類などに応じて選択することができるが、一般に 180

～250℃の温度で 1～15分間程度行くとよい。

【0037】また、ポリウレタン系ブロック共重合体 (II) は、上記した方法以外にも、例えば、押出機中などで高分子ジオール、有機ジイソシアネートおよび鎖伸長剤を反応させて熱可塑性ポリウレタンエラストマーを製造する際の反応の最初にまたは反応の途中に、その反応系に末端変性付加重合系ブロック共重合体を添加することによってポリウレタン系ブロック共重合体 (II) を含有するポリウレタン系反応生成物を形成させ、そのポリウレタン系反応生成物からポリウレタン系ブロック共重合体 (II) を抽出・回収することによっても得ることができる。

【0038】上記において、ポリウレタン系反応生成物からのポリウレタン系ブロック共重合体 (II) の抽出・回収は、例えば、ポリウレタン系反応生成物を必要に応じて適当な大きさに粉碎し、それをジメチルホルムアミドなどのポリウレタンの良溶媒で処理して未反応の熱可塑性ポリウレタンエラストマーを抽出・除去し、次いでシクロヘキサンなどの末端変性付加重合系ブロック共重合体の良溶媒で処理して未反応の末端変性付加重合系ブロック共重合体を抽出除去し、残った固形物を乾燥することにより行うことができる。

【0039】ポリウレタン系ブロック共重合体 (II) の製造に用いる上記の末端変性付加重合系ブロック共重合体には、後述するその製造法に由来して、末端に官能基を有しない付加重合系ブロック共重合体および/またはその水素添加物、すなわち付加重合系ブロック共重合体 (I) に相当する重合体が含まれていることが多い、そのため、熱可塑性ポリウレタンエラストマーと、末端変性付加重合系ブロック共重合体との反応により得られるポリウレタン系反応生成物は、ポリウレタン系ブロック共重合体 (II)、未反応の熱可塑性ポリウレタンエラストマー、付加重合系ブロック共重合体 (I)、および末端変性付加重合系ブロック共重合体の4者の混合物であることが多い。このことから、本発明の熱可塑性重合体組成物の製造に当たっては、付加重合系ブロック共重合体 (I)、ポリウレタン系ブロック共重合体 (II)、熱可塑性ポリウレタンエラストマー (III) およびパラフィン系オイル (IV) と共に、末端変性付加重合系ブロック共重合体を配合し、組成物中で末端変性付加重合系ブロック共重合体と熱可塑性ポリウレタンエラストマー

(II) とを反応させて前記したポリウレタン系反応生成物を形成させ、そのポリウレタン系反応生成物を組成物中にそのまま存在させる方法 [すなわちポリウレタン系反応生成物からポリウレタン系ブロック共重合体 (II) を回収せずに反応生成物の形態のままで組成物中に存在させる方法] を用いてもよい。

【0040】ここで、ポリウレタン系ブロック共重合体 (II) の製造の用いられる末端変性付加重合系ブロック共重合体は、例えば、次のようなアニオン重合法により

製造することができる。すなわち、アルキルリチウム化合物などを開始剤として、*n*-ヘキサン、シクロヘキサンなどの不活性有機溶媒中で、芳香族ビニル化合物、共役ジエン化合物を逐次重合させ、所望の分子構造および分子量に達した時点で、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、スチレンオキシドなどのオキシラン骨格を有する化合物、またはε-カプロラクトン、β-プロピオラクトン、ジメチルプロピオラクトン (ピバロラクトン) などのラクトン系化合物などを付加させ、次いでアルコール類、カルボン酸類、水などの活性水素含有化合物を添加して重合を停止することにより製造することができる。そして、それにより得られるブロック共重合体を好ましくは、*n*-ヘキサン、シクロヘキサンなどの不活性有機溶媒中でアルキルアルミニウム化合物とコバルト、ニッケルなどからなるチーグラ-触媒等の水添触媒の存在下に、反応温度20～150℃、水素圧力1～150 kg/cm²の条件下で水素添加することによって、水添された末端変性付加重合系ブロック共重合体を得ることができる。

【0041】末端変性付加重合系ブロック共重合体は、それが直鎖状構造を有するものである場合は、分子の片末端に1個の水酸基を有していても、または分子の両端に2個の水酸基を有していてもよい。また、末端変性付加重合系ブロック共重合体が分岐状または放射状の構造を有するものである場合は、その分子末端に1個乃至複数個 (分岐の数だけ) の水酸基を有していてもよい。末端変性付加重合系ブロック共重合体の1分子当たりの末端水酸基の数は0.5～1個であることが好ましく、0.7～1個であることがより好ましい。

【0042】本発明の熱可塑性重合体組成物で用いる熱可塑性ポリウレタンエラストマー (III) は、高分子ジオール、有機ジイソシアネートおよび鎖伸長剤の反応により得られる熱可塑性ポリウレタンである。熱可塑性ポリウレタンエラストマー (III) の形成に用いられる高分子ジオールは、その数平均分子量が1,000～6,000であることが、熱可塑性ポリウレタンエラストマー (III) を含有する本発明の熱可塑性重合体組成物の力学的特性、耐熱性、耐寒性、弾性回復性などが良好になる点から好ましい。ここで、本明細書でいう高分子ジオールの数平均分子量は、JIS K1557に準拠してSITE測定した水酸基価に基づいて算出した数平均分子量である。

【0043】熱可塑性ポリウレタンエラストマー (III) の製造に用い得る高分子ジオールの例としては、ポリエステルジオール、ポリエーテルジオール、ポリエステルエーテルジオール、ポリカーボネートジオール、ポリエステルポリカーボネートジオールなどを挙げることができる。熱可塑性ポリウレタンエラストマー (III) はこれらの高分子ジオールの1種または2種以上を用いて形成されていることができる。

【0044】熱可塑性ポリウレタンエラストマー (II I) の製造に用い得る上記ポリエステルジオールとしては、脂肪族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸およびそれらのエステル形成性誘導体から選ばれる少なくとも1種のジカルボン酸成分と低分子ジオールとの反応により得られるポリエステルジオール、ラク톤の開環重合により得られるポリエステルジオールなどを挙げることができる。より具体的には、前記ポリエステルジオールとしては、例えば、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸などの炭素数6~10の脂肪族ジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸などの芳香族ジカルボン酸およびそれらのエステル形成性誘導体の1種または2種以上と、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 9-ノナンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオールなどの炭素数2~10の脂肪族ジオールの1種または2種以上とを重合反応させて得られるポリエステルジオール、ポリカプロラクトンジオール、ポリバレロラクトンジオールを挙げることができる。

【0045】熱可塑性ポリウレタンエラストマー (II I) の製造に用い得る上記ポリエーテルジオールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどを挙げることができる。また、熱可塑性ポリウレタンエラストマー (III) の製造に用い得る上記ポリカーボネートジオールとしては、例えば1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 8-オクタンジオールなどの脂肪族ジオールの1種または2種以上と、炭酸ジフェニル、炭酸アルキルなどの炭酸エステルまたはホスゲンとを反応させて得られるポリカーボネートジオールを挙げることができる。

【0046】また、熱可塑性ポリウレタンエラストマー (III) の製造に用いられる有機ジイソシアネートの種類は特に限定されないが、分子量500以下の芳香族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネートおよび脂肪族ジイソシアネートの1種または2種以上が好ましく用いられる。そのような有機ジイソシアネートの具体例としては、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、水素化4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート)、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどを挙げることができ、これらの有機ジイソシアネートのうちでも4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートが好ましく用いられる。

【0047】また、熱可塑性ポリウレタンエラストマー

(III) の製造に用い得る鎖伸長剤としては、熱可塑性ポリウレタンエラストマーの製造に従来から用いられている鎖伸長剤のいずれもが使用でき、その種類は特に限定されない。そのうちでも、鎖伸長剤としては、脂肪族ジオール、脂環式ジオールおよび芳香族ジオールのうちの1種または2種以上が好ましく用いられる。好ましく用いられる鎖伸長剤の具体例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 9-ノナンジオール、シクロヘキサンジオール、1, 4-ビス (β-ヒドロキシエトキシ) ベンゼンなどのジオールを挙げることができる。前記したうちでも、炭素数2~6の脂肪族ジオールが鎖伸長剤としてより好ましく用いられ、1, 4-ブタンジオールが更に好ましく用いられる。

【0048】本発明の熱可塑性重合体組成物では、熱可塑性ポリウレタンエラストマー (III) として、高分子ジオール、鎖伸長剤および有機ジイソシアネートを、高分子ジオール：鎖伸長剤=1：0. 2~8. 0 (モル比) の範囲であり且つ [高分子ジオールと鎖伸長剤の合計モル数]：[有機ジイソシアネートのモル数]=1：0. 98~1. 04の範囲であるようにして反応させて得られる熱可塑性ポリウレタンエラストマーが好ましく用いられる。そのような熱可塑性ポリウレタンエラストマー (III) を含有する本発明の熱可塑性重合体組成物は、押出成形、射出成形などの熔融成形時に熔融粘度の急激な上昇がなく、目的とする成形品や積層構造体などの製品を円滑に製造することができ、しかもそれにより得られる製品の耐熱性が良好なものとなる。

【0049】また、熱可塑性ポリウレタンエラストマー (III) は、硬度 (JIS A硬度；25℃で測定) が55~90であることが、熱可塑性重合体組成物から得られる成形品や積層構造体などの製品の力学的特性が良好になり且つ適度な硬さを有するようになる点から好ましい。熱可塑性ポリウレタンエラストマー (III) の硬度が55未満であると、熱可塑性重合体組成物から得られる成形品や積層構造体などの製品の力学的特性が低いものとなり易く、一方熱可塑性ポリウレタンエラストマー (III) の硬度が90を超えると熱可塑性重合体組成物から得られる成形品や積層構造体などの製品の柔軟性が低いものとなり易い。

【0050】本発明の熱可塑性重合体組成物において、熱可塑性ポリウレタンエラストマー (III) として、数平均分子量が2000以上のポリ (3-メチル-1, 5-ペンタンアジペート) ジオールをソフトセグメントとする熱可塑性ポリウレタンを用いると、すなわちアジピン酸と3-メチル-1, 5-ペンタンジオールとの重合により得られる数平均分子量が2000以上のポリエステルジオールと、上記した鎖伸長剤および有機ジイソ

シアネートを反応させて得られる熱可塑性ポリウレタンエラストマーを用いると、柔軟性、弾性、力学的特性、耐油性、成形加工性、溶融接着性という上記した特性に優れ、特に耐圧縮永久歪み性および成形性に一層優れた熱可塑性重合体組成物を得ることができる。

【0051】熱可塑性ポリウレタンエラストマー (II) の製造方法は特に限定されず、上記した高分子ジオール、有機ジイソシアネートおよび鎖伸長剤を使用して、公知のウレタン化反応を利用して、プレポリマー法、ワンショット法のいずれで製造してもよい。そのうちでも、実質的に溶剤の不存在下に溶融重合することが好ましく、特に多軸スクリュウ型押出機を用いて連続溶融重合により製造することが好ましい。

【0052】また、本発明の熱可塑性重合体組成物では、パラフィン系オイル (IV) として、40℃での動粘度が20～800センチストークス (c s t)、流動度が0～40℃および引火点が200～400℃のパラフィン系オイルが好ましく用いられ、40℃での動粘度が50～600 c s t、流動度が0～30℃および引火点が250～350℃のパラフィン系オイルがより好ましく用いられる。

【0053】一般に、プロセスオイルなどとして用いられるオイルは、ベンゼン環やナフテン環などの芳香族環を有する成分、パラフィン成分 (鎖状炭化水素) などが混合したものであり、パラフィン鎖を構成する炭素数が、オイルの全炭素数の50重量%以上を占めるものを「パラフィンオイル」と称している。本発明の熱可塑性重合体組成物で用いるパラフィン系オイル (IV) としては、パラフィンオイルと称されているものであればいずれも使用可能であるが、芳香族環を有する成分の含有量が5重量%以下のものが好ましく用いられる。

【0054】本発明の熱可塑性重合体組成物は、上記した付加重合系ブロック共重合体 (I) 100重量部に対して、上記のポリウレタン系ブロック共重合体 (II) を5～200重量部、熱可塑性ポリウレタンエラストマー (III) を10～300重量部、並びにパラフィン系オイル (IV) を10～300重量部の割合で含有する。

【0055】付加重合系ブロック共重合体 (I) 100重量部に対するポリウレタン系ブロック共重合体 (II) の含有量が5重量部未満であると、付加重合系ブロック共重合体 (I) と熱可塑性ポリウレタンエラストマー

(III) との相溶性が不十分になり、熱可塑性重合体組成物を用いて得られる成形品や積層構造体などの製品に表面荒れや層間の接着性の低下を生ずる。一方、付加重合系ブロック共重合体 (I) 100重量部に対するポリウレタン系ブロック共重合体 (II) の含有量が200重量部を超えると、熱可塑性重合体組成物の溶融流動性が低下し、やはり熱可塑性重合体組成物を用いて得られる成形品や積層構造体などの製品に表面荒れや層間の接着性の低下を生ずる。特に、本発明の熱可塑性重合体組成

物では、付加重合系ブロック共重合体 (I) 100重量部に対して、ポリウレタン系ブロック共重合体 (II) を10～180重量部、より好適には20～150重量部の割合で含有することが好ましい。

【0056】また、付加重合系ブロック共重合体 (I) 100重量部に対する熱可塑性ポリウレタンエラストマー (III) の割合が10重量部未満であると、熱可塑性重合体組成物から得られる成形品や積層構造体などの圧縮永久歪みが大きくなり、他の材料との溶融接着性が低下し、成形品表面に荒れを生じ、しかも成形性が不安定になる。一方、付加重合系ブロック共重合体 (I) 100重量部に対する熱可塑性ポリウレタンエラストマー (III) の割合が300重量部を超えると、他の材料との溶融接着性の低下、成形品表面の荒れ、成形品の硬度の上昇を生ずる。本発明の熱可塑性重合体組成物は、付加重合系ブロック共重合体 (I) 100重量部に対して、熱可塑性ポリウレタンエラストマー (III) を50～250重量部の割合で含有することがより好ましい。

【0057】また、付加重合系ブロック共重合体 (I) 100重量部に対するパラフィン系オイル (IV) の割合が10重量部未満であると、熱可塑性重合体組成物から得られる成形品や積層構造体などの圧縮永久歪みが大きくなり、成形品表面の荒れを生じ、しかも好適な硬度の成形品を得ることが困難になる。一方、付加重合系ブロック共重合体 (I) 100重量部に対するパラフィン系オイル (IV) の割合が300重量部を超えると、他の材料との溶融接着性の低下、引張強度や引張破断伸びなどの力学的特性の低下、成形品表面の荒れ、成形中のスプレー切れなどの問題を生ずる。本発明の熱可塑性重合体組成物は、付加重合系ブロック共重合体 (I) 100重量部に対して、パラフィン系オイル (IV) を50～250重量部の割合で含有することがより好ましい。

【0058】本発明の熱可塑性重合体組成物は、上記した成分と共に必要に応じてオレフィン系重合体、スチレン系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリエチレングリコールなど他の熱可塑性重合体を含有していてもよい。特に、本発明の熱可塑性重合体組成物中にオレフィン系重合体を含有させると、熱可塑性重合体組成物の加工性、機械的強度を更に向上させることができるので好ましい。オレフィン系重合体としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン樹脂、プロピレンとエチレンや1-ブテンなどの他の α -オレフィンとのブロック共重合体やランダム共重合体などの1種または2種以上を使用することができる。本発明の熱可塑性重合体組成物へのオレフィン系重合体の配合量は、熱可塑性重合体組成物の柔軟性を損なわないようにするために、一般に付加重合系ブロック共重合体 (I) 100重量部に対して200重量部以下であることが好ましい。

【0059】さらに、本発明の熱可塑性重合体組成物は、必要に応じて無機充填剤を含有することができる。

無機充填剤は、本発明の熱可塑性重合体組成物の高硬度化、増量剤としての経済性の改善に有用である。無機充填剤としては、例えば、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、合成珪素、酸化チタン、カーボンブラック、硫酸バリウムなどの1種または2種以上を使用できる。無機充填剤の配合量は、熱可塑性重合体組成物の柔軟性が損なわれない範囲であることが好ましく、一般には付加重合系ブロック共重合体(I) 100重量部に対して100重量部以下が好ましい。

【0060】また、本発明の熱可塑性重合体組成物は、上記した成分以外に、必要に応じて滑剤、光安定剤、顔料、難燃剤、帯電防止剤、シリコンオイル、ブロッキング防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、離型剤、発泡剤、香料などの他の成分の1種または2種以上を含有していてもよい。

【0061】本発明の熱可塑性重合体組成物の製造法は特に限定されず、本発明の熱可塑性重合体組成物において用いられる上記した成分を均一に混合し得る方法であればいずれの方法で製造してもよく、通常熔融混練法が用いられる。熔融混練は、例えば、単軸押出機、2軸押出機、ニーダー、ローラー、バンバリーミキサーなどの熔融混練装置を用いて行うことができ、通常約170～250℃の温度で約30秒～5分間程度熔融混練することにより、本発明の熱可塑性重合体組成物を得ることができる。

【0062】本発明の熱可塑性重合体組成物は熱溶解性であって成形加工性に優れているので、単独で用いて各種の成形品を製造することができ、その場合には柔軟性、弾性、力学的特性、耐油性に優れる種々の成形品を得ることができる。その際の成形方法としては、熱可塑性重合体に対して一般に用いられている各種の成形方法を使用することができ、例えば、射出成形、押出成形、プレス成形、ブロー成形、カレンダー成形、流延成形などの任意の成形法を採用できる。

【0063】さらに、本発明の熱可塑性重合体組成物は熔融接着性に極めて優れていて、各種の他の材料(例えば、合成樹脂、ゴム、金属、木材、セラミック、紙、布帛など)と熔融下に強固に接着することができるので、他の材料との積層構造体(複合構造体)の製造に特に有効に使用することができ、したがって、本発明は本発明の熱可塑性重合体組成物の層および他の材料の層を有する積層構造体(複合体)を本発明の範囲に包含する。本発明の熱可塑性重合体組成物を熔融接着させる他の材料の種類は特に制限されずいずれであってもよいが、本発明の熱可塑性重合体組成物は、特に極性を有する材料に対する熔融接着性に優れている。そのため、本発明は、熱可塑性重合体組成物と極性を有する他の材料との積層構造体をその好ましい態様として包含する。

【0064】本発明の積層構造体を使用する極性を有する他の材料の具体例としては、ポリウレタン、ポリアミ

ド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリフェニレンスルフィド、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリエーテル、ポリスルホン、アクリロニトリル/スチレン共重合体(AS樹脂)、スチレン/無水マレイン酸共重合体(SMA樹脂)、ゴム強化ポリスチレン(HIPS樹脂)、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体(ABS樹脂)、メタクリル酸メチル/スチレン共重合体(MS樹脂)、メタクリル酸メチル/ブタジエン/スチレン共重合体(MBS樹脂)、アクリロニトリル/スチレン/ブタジエン系共重合体、塩化ビニル系重合体、塩化ビニリデン系重合体、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、ポリフッ化ビニリデンフェノール樹脂、エポキシ樹脂などの各種の合成樹脂; イソブレンゴム、ブタジエンゴム、ブタジエン-スチレンゴム、ブタジエン-アクリロニトリルゴム、クロロブレンゴム、ブチルゴム、ウレタンゴム、シリコンゴム、フッ素ゴム、アクリロニトリルゴムなどの各種の合成ゴム; 鉄、アルミニウム、銅などの金属やステンレス、ブリキ、トタンなどの各種合金などを挙げることができる。しかしながら、本発明の積層構造体を構成する他の材料は、勿論、前記のものに何ら限定されない。

【0065】本発明の積層構造体では、層の数、各層の厚さ、形状、構造なども特に制限されず、積層構造体の用途などに応じて決めることができる。何ら限定されるものではないが、本発明の積層構造体としては、例えば、熱可塑性重合体組成物の1つの層と他の材料の1つの層を有する積層構造体、他の材料を挟んでその両側に熱可塑性重合体組成物の層を有する積層構造体、2つの他の材料の層の間に熱可塑性重合体組成物の層を有する積層構造体、熱可塑性重合体組成物の層を少なくとも1層有し且つ同じか又は異なる他の材料の層を2層以上有する積層構造体などを挙げることができる。そして、積層構造体が他の材料からなる層を2つ以上有する場合は、それぞれの層を構成する他の材料は同じであっても、または異なってもよい。また、積層構造体が本発明の熱可塑性重合体組成物よりなる層を2つ以上有する場合は、それぞれの層を構成する熱可塑性重合体組成物は同じであっても、または異なってもよい。

【0066】熱可塑性重合体組成物からなる層と他の材料からなる層を有する本発明の積層構造体の製法は特に制限されず、熔融接着により積層構造体を製造する方法であればいずれの方法を採用して行ってもよい。そのうちでも、本発明の積層構造体の製造に当たっては、例えばインサート射出成形法、二色射出成形法、コアバック射出成形法、サンドイッチ射出成形法、インジェクションプレス成形法などの射出成形方法; Tダイラミネート成形法、共押出成形法、押出被覆法などの押出成形法; ブロー成形法; カレンダー成形法; プレス成形法、溶融注型法などの熔融を伴う成形法を採用することができ

【0067】前記した成形法のうち、インサート射出成形法による場合は、予め所定の形状および寸法に形成しておいた他の材料を金型内にインサートしておき、そこに本発明の熱可塑性重合体組成物を射出成形して本発明の熱可塑性重合体組成物よりなる層と他の材料よりなる層を有する積層構造体を製造する方法が一般に採用される。この場合に、金型内にインサートしておく他の材料の形成方法は特に制限されない。インサートしておく他の材料が合成樹脂やゴム製品である場合は、例えば、射出成形、押出成形とその所定の寸法への切断、プレス成形、注型などのいずれの方法で製造したものであってもよい。また、インサートしておく他の材料が金属材料である場合は、例えば、金属製品を製造する従来汎用の方法（鋳造、圧延、切断、工作加工、研削加工など）によって所定の形状および寸法に予め形成しておけばよい。

【0068】また、上記した二色射出成形法によって積層構造体を製造する場合は、二台以上の射出装置を用いて、金型内に他の材料を射出成形した後に、金型の回転や移動などによって金型キャビティを交換し、最初の射出成形によって形成した他の材料からなる成形品と第2の金型壁との間に形成された空隙部に本発明の熱可塑性重合体組成物を射出成形して積層構造体を製造する方法が一般に採用される。上記したコアバック射出成形法による場合は、1台の射出成形機と1個の金型を用いて、金型内に他の材料を最初に射出成形して成形品を形成した後、その金型のキャビティを拡大させ、そこに本発明の熱可塑性重合体組成物を射出成形して積層構造体を製造する方法が一般に採用される。

【0069】また、前記した射出成形方法において、材料の射出順序を逆にして、金型に最初に本発明の熱可塑性重合体組成物を射出して第1の成形品をつくり、次いで他の材料（熱可塑性樹脂など）を射出成形して積層構造体を製造してもよい。

【0070】上記した押出成形によって本発明の熱可塑性重合体組成物の層と他の熱可塑性材料の層を有する積層構造体を製造する場合は、内側と外側、上側と下側、左側と右側とに2層以上に分割された金型（押出ダイ部など）を通して、本発明の熱可塑性重合体組成物と他の材料（熱可塑性樹脂等）を2層以上に同時に熔融押出して接合させる方法などが採用できる。また、他の材料が熱可塑性でない場合は、他の材料の上や周囲に、本発明の熱可塑性重合体組成物を熔融下に押出被覆することによって積層構造体を製造することができる。さらに、例えば、カレンダー成形を行う場合は、熔融可塑性状態にあるかまたは固形状態にある他の材料上に、本発明の熱可塑性重合体組成物を熔融下にカレンダー加工して被覆積層させることにより目的とする積層構造体を製造することができる。また、例えば、プレス成形による場合は、他の材料の配置下に本発明の熱可塑性重合体組成物を用いて熔融プレスを行うことによって積層構造体を製

造することができる。

【0071】本発明の積層構造体の種類、形状、構造、用途などは特に制限されず、上記した本発明の熱可塑性重合体組成物からなる層と他の材料からなる層を有する積層構造体であればそのいずれもが本発明の範囲に包含される。何ら限定されるものではないが、本発明の積層構造体は、各種工業製品や部品として使用することができる。その具体例としては、インストルメントパネル、センターパネル、センターコンソールボックス、ドアトリム、ピラー、アシストグリップなどの自動車や車両用の各種内装部材；モール等の自動車外装部品；掃除機のバンパー、リモコンスイッチやツマミ、OA機器の各種キートップなどの家電部品；水中メガネ、水中カメラカバーなどの水中使用製品；各種カバー部品；密閉性、防水性、防音性、防振性を目的とする各種パッキン付き工業部品；ラック&ピニオンブーツ、サスペンションブーツ、等速ジョイントブーツなどの自動車機能部品；カーコード電線被覆、ベルト、ホース、チューブ、消音ギアなどの電気・電子部品；スポーツ用品；ドア、窓枠材などの建築用資材；各種継手；バルブ部品；医療用ギプス等々の各種製品を挙げることができる。そして、本発明の熱可塑性重合体組成物からなる層が積層構造体の少なくとも1つの表面に現れている製品においては、該熱可塑性重合体組成物が弾力性で且つ柔軟性を有することにより、接触したときの柔らかい良好な感触を示し、しかも衝撃吸収性（クッション性）を有し、耐衝撃性にも優れているので、安全面でも優れたものとなる。

【0072】

【実施例】以下に本発明を実施例および比較例により具体的に説明するが、本発明はそれにより何ら限定されない。以下の実施例および比較例では、成形品および積層構造体の製造に用いた熱可塑性重合体組成物（ペレット）を以下のようにして製造した。また、それにより得られた熱可塑性重合体組成物（ペレット）を用いて、以下のようにして成形品（試験片）および積層構造体をつくり、それらの物性、すなわち成形品の外観、硬度、引張破断強度、引張破断伸び、100%モジュラスおよび圧縮永久歪み、並びに積層構造体の剥離強度を次のようにして測定した。

【0073】（1）熱可塑性重合体組成物（ペレット）の製造：以下の実施例および比較例で用いている各材料のうち、パラフィン系オイル以外の重合体材料をドライブレンドし、これにパラフィン系オイルを添加して含浸させて混合物をつくるか、またはパラフィン系オイルを添加しないで混合物をつくり（比較例1～3、7および8）、その混合物を2軸押出機（プラスチック工業研究所製「BT-30」）を使用して、シリンダー温度220℃およびスクリュウ回転数150rpmで熔融混練した後、ストランド状に押し出し、切断して、熱可塑性重合体組成物のペレットを製造した。

【0074】(2) 成形品の外観の評価：上記(1)で製造した熱可塑性重合体組成物のペレットを用いるかまたは単独の重合体材料を用いて(比較例1~3)、射出成形機(日精樹脂工業株式会社製；80トン射出成形機)を使用して、シリンダー温度220℃および金型温度40℃の条件下に射出成形を行って成形品(試験片)

[成形性の評価基準]

- ◎：成形品の表面全体が平滑であり、成形性が極めて良好である。
- ：成形品の表面のわずかな部分に平滑でない部分があるものの、ほぼ全表面が平滑であり、成形性が良好である。
- △：成形品の表面のかんりの部分にフローマークが発生し、平滑でない部分があり、成形性が不良である。
- ×：成形品の表面全体にフローマークが発生し、表面全体が荒れており、成形性が極めて不良である。

【0076】(3) 硬度の測定：上記の(2)で作製した成形品(試験片)を用いて、JIS K 6301 (A法)に準じて、硬度を測定した。

【0077】(4) 引張破断強度、引張破断伸びおよび100%モジュラスの測定：上記の(1)で製造した熱可塑性重合体組成物のペレットを用いるかまたは単独の重合体材料を用いて(比較例1~3)、射出成形機(日精樹脂工業株式会社製；80トン射出成形機)を使用して、シリンダー温度220℃および金型温度40℃の条件下に射出成形を行って3号ダンベル試験片を成形し、そのダンベル試験片を用いて、JIS K 6301に準じて、引張破断強度、引張破断伸びおよび100%モジュラスを測定した。

【0078】(5) 圧縮永久歪みの測定：上記の(1)で製造した熱可塑性重合体組成物のペレットを用いるかまたは単独の重合体を用いて(比較例1~3)、射出成形機(日精樹脂工業株式会社製；80トン射出成形機)を使用して、シリンダー温度220℃および金型温度40℃の条件下に射出成形を行って、直径29.0cmおよび厚さ12.7mmの直円柱状の成形品(試験片)を作製し、その試験片を用いてJIS K 6301に準じて、温度70℃、圧縮変形量25%の条件下に22時間放置した時の圧縮変形歪みを測定して、圧縮永久歪みとした。

【0079】(6) 積層構造体における剥離強度の測定：(a) 金型内に、合成樹脂板(寸法：縦×横×厚み=200mm×150mm×1mm)または金属板(寸法：縦×横×厚み=200mm×150mm×0.2mm)を予め配置して置き、そこに上記の(1)で製造した熱可塑性重合体組成物のペレットを用いるかまたは単独の重合体材料を用いて(比較例1~3)、射出成形機(日精樹脂工業株式会社製；80トン射出成形機)を使用して、シリンダー温度220℃および金型温度40℃の条件下に射出成形を行って、樹脂板または金属板

(寸法：縦×横×厚み=200mm×200mm×2mm)を製造し、それにより得られた成形品の外観を目視により観察し、以下の表1に示す評価基準にしたがって評価した。

【0075】

【表1】

の一方の表面に熱可塑性重合体組成物または熱可塑性弾性重合体(I)の層が積層した積層構造体(寸法：縦×横×厚み=200mm×150mm×2mm)を製造した。(b) 上記(a)で得られた積層構造体から剥離強度測定用の試験片(寸法：縦×横×厚み=80mm×25mm×2mm)を切り出し、それを用いてJISK 6854に記載の「180度剥離試験」に準じて剥離強度を測定した。

【0080】また、以下の実施例および比較例で用いた熱可塑性弾性重合体(I)、ポリウレタン系ブロック共重合体(II)、熱可塑性ポリウレタンエラストマー(III)およびパラフィン系オイル(IV)の略号および/または内容、並びに以下の実施例および比較例において積層構造体を製造するのに用いた合成樹脂板を構成する合成樹脂の略号と内容は次のとおりである。

【0081】[熱可塑性弾性重合体(I)]

○SEPS：ポリスチレンブロック-ポリイソブレンブロック-ポリスチレンブロックからなるトリブロック共重合体の水添物(数平均分子量200,000、スチレン含量=30重量%、ポリイソブレンブロックにおける水添率=98%)

【0082】[ポリウレタン系ブロック共重合体(I)]

40 ○PU/SEPS：ポリスチレンブロック-ポリイソブレンブロック-ポリスチレンブロックからなる分子の片末端に水酸基を有するトリブロック共重合体の水添物(SEPS-OH)(数平均分子量200,000、スチレン含量=30重量%、ポリイソブレンブロックにおける水添率=98%、平均水酸基数=0.9個/分子)100重量部と、下記の熱可塑性ポリウレタン(TPU 1180)100重量部をドライブレンドし、二軸押出機(プラスチック工業研究所製「BT-30」)を用いてシリンダー温度220℃およびスクリュウ回転数1500rpmの条件下に熔融混練した後、押し出し、切断し

てペレットをつくり、それにより得られたペレットからジメチルホルムアミドを用いて未反応のポリウレタンを抽出除去し、次いでシクロヘキサンを用いて未反応のSEPS-OHを抽出除去し、残留した固形物を乾燥することにより得られた熱可塑性ポリウレタン (TPU 1180) と付加重合系ブロック共重合体 (SEPS) のジブロック共重合体]

【0083】〔熱可塑性ポリウレタンエラストマー (II)〕]

○TPU 1180: ポリエステル系ポリウレタンエラストマー [株式会社クラレ製「クラミロンU 1180」; 脂肪族ポリエステルをソフトセグメントとするポリエステル系ポリウレタンエラストマー]

○TPU 9180: ポリエーテル系ポリウレタンエラストマー [株式会社クラレ製「クラミロンU 9180」; ポリエチレングリコールをソフトセグメントとするポリエーテル系ポリウレタンエラストマー]

○TPU 8175: ポリエステル系ウレタンエラストマー [株式会社クラレ製「クラミロンU 8175」; ポリ (3-メチルー1, 5-ペンタンアジペート) をソフトセグメントとするポリエステル系ポリウレタンエラストマー]

【0084】〔パラフィン系オイル (IV)〕]

○パラフィン系オイル: パラフィン系オイル (出光興産株式会社製「PW-380」)

【0085】〔積層構造体の製造に用いた合成樹脂板を構成する合成樹脂〕]

○PC: ポリカーボネート樹脂 (帝人化成社製「バンライトL-1225」)

○ABS: アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体樹脂 (旭化成株式会社製「スタイラック101」)

○PA66: ナイロン66樹脂 (旭化成株式会社製「レオナS1300」)

○PBT: ポリブチレンテレフタレート樹脂 (株式会社クラレ製「ハウザーKL263F」)

【0086】《実施例1~7》

(1) SEPS [付加重合系ブロック共重合体

(I)]、PU/SEPS [ポリウレタン系ブロック共重合体 (II)]、TPU 1180 または TPU 9180 [熱可塑性ポリウレタンエラストマー (III)] およびパラフィン系オイルを下記の表2に示す割合で用いて、上記した方法で熱可塑性重合体組成物のペレットをそれぞれ製造した。

(2) 上記 (1) で得られたそれぞれのペレットを用いて、上記した方法で成形品 (試験片) および積層構造体を製造した。その結果得られた成形品の外観の評価を上記した方法で行うと共に、成形品の硬度、引張破断強度、引張破断伸び、100%モジュラスおよび圧縮永久歪み、並びに積層構造体の剥離強度を上記した方法で測

定したところ、下記の表2に示すとおりであった。

【0087】《実施例8~14》

(1) SEPS [付加重合系ブロック共重合体

(I)]、PU/SEPS [ポリウレタン系ブロック共重合体 (II)]、TPU 8175 [熱可塑性ポリウレタンエラストマー (III)] およびパラフィン系オイルを下記の表3に示す割合で用いて、上記した方法で熱可塑性重合体組成物のペレットをそれぞれ製造した。

(2) 上記 (1) で得られたそれぞれのペレットを用いて、上記した方法で成形品 (試験片) および積層構造体を製造した。その結果得られた成形品の外観の評価を上記した方法で行うと共に、成形品の硬度、引張破断強度、引張破断伸び、100%モジュラスおよび圧縮永久歪み、並びに積層構造体の剥離強度を上記した方法で測定したところ、下記の表3に示すとおりであった。

【0088】《比較例1~3》TPU 1180、TPU 9180 または TPU 8175 [いずれも熱可塑性ポリウレタンエラストマー (III)] を単独で用いて、上記した方法で成形品 (試験片) および積層構造体を製造し、それにより得られた成形品の外観の評価を上記した方法で行うと共に、成形品の硬度、引張破断強度、引張破断伸び、100%モジュラスおよび圧縮永久歪み、並びに積層構造体の剥離強度を上記した方法で測定したところ、下記の表4に示すとおりであった。

【0089】《比較例4および5》SEPS [付加重合系ブロック共重合体] 100重量部に対して、TPU 1180 [熱可塑性ポリウレタンエラストマー (III)] およびパラフィン系オイルを下記の表4に示す割合で用いて、上記した方法で成形品 (試験片) および積層構造体を製造し、それにより得られた成形品の外観の評価を上記した方法で行うと共に、成形品の硬度、引張破断強度、引張破断伸び、100%モジュラスおよび圧縮永久歪み、並びに積層構造体の剥離強度を上記した方法で測定したところ、下記の表4に示すとおりであった。

【0090】《比較例6~8》SEPS [付加重合系ブロック共重合体] 100重量部に対してPU/SEPS [ポリウレタン系ブロック共重合体 (II)] と共にパラフィン系オイル、TPU 1180 または TPU 8175 [熱可塑性ポリウレタンエラストマー (III)] を下記の表5に示す割合で用いて、上記した方法で成形品 (試験片) および積層構造体を製造した。それにより得られた成形品の外観の評価を上記した方法で行うと共に、成形品の硬度、引張破断強度、引張破断伸び、100%モジュラスおよび圧縮永久歪み、並びに積層構造体の剥離強度を上記した方法で測定したところ、下記の表5に示すとおりであった。

【0091】《比較例9~11》SEPS [付加重合系ブロック共重合体] 100重量部に対して、PU/SEPS [ポリウレタン系ブロック共重合体 (II)]、TPU 1180 または TPU 8175 [熱可塑性ポリウレタ

ンエラストマー (III)]、およびパラフィン系オイルを下記の表 5 に示す割合で用いて、上記した方法で成形品 (試験片) および積層構造体を製造した。それにより得られた成形品の外観の評価を上記した方法で行うと共に、成形品の硬度、引張破断強度、引張破断伸び、10

0%モジュラスおよび圧縮永久歪み、並びに積層構造体の剥離強度を上記した方法で測定したところ、下記の表 5 に示すとおりであった。

【0092】

【表 2】

	実 施 例						
	1	2	3	4	5	6	7
《配 合 (重量部)》							
・ SEPS	100	100	100	100	100	100	100
・ PU/SEPS	50	50	50	50	50	50	50
・ ポリウレタンエラストマー							
TPU1180	50	100	200	100	200		
TPU9180						100	200
TPU8175							
・ パラフィン系オイル	100	100	100	200	200	100	100
《成形品の物性》							
・ 成形品の外観	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
・ 硬度 (JIS A 硬度)	41	45	52	28	35	45	50
・ 引張破断強度 (Mpa)	5.9	6.2	6.5	2.8	3	5.9	6.5
・ 引張破断伸び (%)	600	620	600	590	510	630	660
・ 100%モジュラス (%)	1.4	1.5	1.7	0.6	0.8	1.5	1.7
・ 圧縮永久歪み (%)	70	69	65	64	57	67	66
《積層構造体の剥離強度》							
・ 合成樹脂板							
PC板 (kg/25mm)	3.7	4.5	6.5	4.4	6	5	6.5
ABS板 (kg/25mm)	3.5	4	5.5	3.9	5.2	4.1	6.1
PA66板 (kg/25mm)	2	2.4	5	2.5	4.3	2.4	5.4
PBT板 (kg/25mm)	2.2	2.7	4	2	3.5	2.3	4.8
・ 金属板材質							
アルミニウム板 (kg/25mm)	10.6	12.5	16.3	11.3	15.1	11.7	18.6

【0093】

【表 3】

	実 施 例						
	8	9	10	11	12	13	14
《配 合 (重量部)》							
・ S E P S	100	100	100	100	100	100	100
・ P U / S E P S	50	50	50	50	50	50	50
・ ポリウレタンエラストマー							
T P U 1 1 8 0							
T P U 9 1 8 0							
T P U 8 1 7 5	50	100	200	100	200	200	300
・ パラフィン系オイル	100	100	100	200	200	300	200
《成形品の物性》							
・ 成形品の外観	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎
・ 硬度 (J I S A 硬度)	43	46	51	31	38	29	42
・ 引張破断強度 (M p a)	5.8	5.8	6.1	3.1	3.4	1.8	4.6
・ 引張破断伸び (%)	630	610	580	600	500	410	590
・ 1 0 0 % モジュラス (%)	1.3	1.6	1.6	0.7	0.9	0.6	1.3
・ 圧縮永久歪み (%)	66	60	52	57	50	47	54
《積層構造体の剥離強度》							
・ 合成樹脂板							
P C 板 (kg/25mm)	3.8	5.2	6.8	4.5	6	5.3	5.6
A B S 板 (kg/25mm)	3	4.5	6.2	4.2	5.4	4.4	5.4
P A 6 6 板 (kg/25mm)	2.5	2.7	4.6	2.9	4.4	2	3.7
P B T 板 (kg/25mm)	2.4	2.9	4.4	3	3.7	2.5	3.6
・ 金属板材質							
アルミニウム板 (kg/25mm)	8.6	13.8	18.4	12.7	15.8	12.6	15.9

【 0 0 9 4 】

【 表 4 】

	比 較 例				
	1	2	3	4	5
《配 合 (重量部)》					
・ S E P S				100	100
・ P U / S E P S					
・ ポリウレタンエラストマー					
TPU 1180	100			100	200
TPU 9180		100			
TPU 8175			100		
・ パラフィン系オイル				100	100
《成形品の物性》					
・ 成形品の外観	◎	◎	◎	×	×
・ 硬度 (J I S A 硬度)	80	80	75	42	47
・ 引張破断強度 (M p a)	41	33	42	3.5	3.6
・ 引張破断伸び (%)	600	640	700	450	350
・ 100%モジュラス (%)	4	4	4	1.6	1.6
・ 圧縮永久歪み (%)	60	55	32	75	75
《積層構造体の剥離強度》					
・ 合成樹脂板					
P C 板 (kg/25mm)	8.7	8.0	8.6	1.3	1.3
A B S 板 (kg/25mm)	1.3	1.2	2	0.6	0.6
P A 6 6 板 (kg/25mm)	1	1.1	1.1	0.3	0.3
P B T 板 (kg/25mm)	1	10	1.2	0.4	0.4
・ 金属板材質					
アルミニウム板 (kg/25mm)	3.6	4.1	5.8	1.2	1.7

【0095】

【表5】

	比 較 例					
	6	7	8	9	10	11
《配 合 (重量部)》						
・ SEPS	100	100	100	100	100	100
・ PU/SEPS	100	50	50	50	50	50
・ ポリウレタンエラストマー TPU1180		100		100	350	
TPU9180						
TPU8175			100			200
・ パラフィン系オイル	100			350	100	400
《成形品の物性》						
・ 成形品の外観	△	×	×	×	×	×
・ 硬度 (JIS A硬度)	36	75	70	22	60	25
・ 引張破断強度 (Mpa)	3.4	8.9	9.1	1.8	5.8	1.3
・ 引張破断伸び (%)	650	500	540	350	500	340
・ 100%モジュラス (%)	1.3	3.3	3.4	0.4	2	0.4
・ 圧縮永久歪み (%)	71	80	75	48	62	44
《積層構造体の剥離強度》						
・ 合成樹脂板						
PC板 (kg/25mm)	0.7	2.4	2.9	1	6.6	0.4
ABS板 (kg/25mm)	0.5	1.3	1.7	0.4	2	0.3
PA66板 (kg/25mm)	0.3	0.2	0.3	0.2	0.5	0.3
PBT板 (kg/25mm)	0.4	0.3	0.2	0.3	0.5	0.3
・ 金属板材質						
アルミニウム板 (kg/25mm)	1.0	3.3	5.4	1.8	6.3	0.8

【0096】上記の表2および表3の結果から、付加重合系ブロック共重合体 (I) (SEPS) 100重量部に対して、ポリウレタン系ブロック共重合体 (II) (PU/SEPS) を5~200重量部、熱可塑性ポリウレタンエラストマー (III) (TPU1180、TPU9180またはTPU8175) を10~300重量部並びにパラフィン系オイル (IV) を10~300重量部の範囲内の量で含有する実施例1~14の熱可塑性重合体組成物を用いると、表面全体が平滑で荒れがなく、しかも硬度、引張破断強度、引張破断伸び、100%モジュラス、耐圧縮永久歪み性などの特性をバランス良く備える、外観、力学的特性、柔軟性、弾性などの各種物性に優れる高品質の成形品が円滑に得られることがわかる。

【0097】さらに、上記の表2および表3の結果から、上記した実施例1~14の熱可塑性重合体組成物は、合成樹脂や金属などの種々の材料に対して共通して高い溶融接着性を有しており、例えばインサート射出成形などのような溶融成形によって、各種の材料からなる層と本発明の熱可塑性重合体組成物からなる積層構造体

を接着剤などを用いることなく、簡単に且つ円滑に製造し得ること、しかもそれにより得られる積層構造体は高い剥離強度を有しており、層間剥離などを生じないことがわかる。

【0098】そして、上記の表3に記載した実施例8~14の結果から、本発明の熱可塑性重合体組成物において、熱可塑性ポリウレタンエラストマー (III) としてポリ (3-メチルー1, 5-ペンタンジペート) 系ポリウレタンエラストマーを用いる場合は、上記した各種特性のうちで、成形性および耐圧縮永久歪み性に一層優れる熱可塑性重合体組成物および成形品が得られることがわかる。

【0099】一方、上記の表4および表5における比較例1~8の結果から、付加重合系ブロック共重合体

(I)、ポリウレタン系ブロック共重合体 (II)、熱可塑性ポリウレタンエラストマー (III) およびパラフィン系オイル (IV) の4者を同時に含有せずに4者のうちの1種または2種以上を欠く比較例1~8の重合体または熱可塑性重合体組成物では、それから得られる成形品

の外観、硬度、引張破断強度、引張破断伸び、100%モジュラスおよび耐圧縮永久歪み性のうちのいずれかの物性またはそれらの2つ以上の物性に劣っており、成形性、外観、力学的特性、柔軟性、弾性などの各種物性をバランス良く備えていないことがわかる。しかも、表4および表5における比較例1～8の結果から、これらの比較例1～8の重合体または熱可塑性重合体組成物は、種々の材料に対して共通して高い溶融接着性を有しておらず、極めて限られた材料に対してのみ溶融接着性を示すか、または殆どの材料に対して溶融接着性を示さないことがわかる。

【0100】また、上記の表5における比較例9～11の結果から、付加重合系ブロック共重合体(I)、ポリウレタン系ブロック共重合体(II)、熱可塑性ポリウレタンエラストマー(III)およびパラフィン系オイル(IV)の4者を同時に含有する熱可塑性重合体組成物であっても、それらの含有割合が本発明の範囲から外れる比較例9～11の熱可塑性重合体組成物では、それから得られる成形品の表面の荒れが大きく外観に著しく劣っており、しかも硬度、引張破断強度、引張破断伸び、100%モジュラスおよび耐圧縮永久歪み性などの各種物性をバランス良く備えていないことがわかる。その上、比較例9～11の熱可塑性重合体組成物は、種々の材料に対して共通して高い溶融接着性を有しておらず、極めて限られた材料に対してのみ溶融接着性を示すか、または殆どの材料に対して溶融接着性を示さないことがわかる。

【0101】

【発明の効果】本発明の熱可塑性重合体組成物は、良好な弾力性、柔軟性、力学的特性、耐油性、成形加工性を有し、しかも溶融接着性に優れていて各種材料に対して共通して溶融下に強固に接着するので、本発明の熱可塑

性重合体組成物の層と他の材料からなる層を有する積層構造体や複合体を溶融成形やその他の溶融接着技術によって簡単に且つ円滑に製造することができる。そして、本発明の熱可塑性重合体組成物は弾力性、柔軟性に優れているので、本発明の熱可塑性重合体組成物からなる層を表面の少なくとも一部に有する積層構造体(複合体)は、柔軟で弾力性のある良好な感触を有し、しかもその衝撃吸収能やクッション作用によって安全面でも優れている。さらに、本発明の熱可塑性重合体組成物は、その優れた弾力性、柔軟性、力学的特性、耐油性、良好な成形加工性などの特性を活かして、熱可塑性重合体組成物単独でも各種の成形品の製造にも有効に使用することができる。

【0102】そのため、本発明の熱可塑性重合体組成物からなる成形品、本発明の熱可塑性重合体組成物の層と他の材料からなる層を有する本発明の積層構造体は、上記した優れた特性を活かして、例えば、インストルメントパネル、センターパネル、センターコンソールボックス、ドアトリム、ピラー、アシストグリップなどの自動車や車両用の各種内装部材；モール等の自動車外装部品；掃除機のバンパー、リモコンスイッチやツマミ、OA機器の各種キートップなどの家電部品；水中メガネ、水中カメラカバーなどの水中使用製品；各種カバー部品；密閉性、防水性、防音性、防振性を目的する各種パッキン付き工業部品；ラック&ピニオンブーツ、サスペンションブーツ、等速ジョイントブーツなどの自動車機能部品；カールコード電線被覆、ベルト、ホース、チューブ、消音ギアなどの電気・電子部品；スポーツ用品；ドア、窓枠材などの建築用資材；各種継手；バルブ部品；医療用ギプス等々の広範な用途に極めて有効に用いることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 増田 晴久

茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式会社
クラレ内

(72)発明者 九鬼 徹

茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式会社
クラレ内